EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
DÉCEMBRE 1907.

Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs

par

M. Smoluchowski.

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

Table des articles du No 1.
Janvier 1907.

Table des articles du No 2.
Février 1907.

Table des articles du No 3.
Mars 1907.

Table des articles du No 4.
Avril 1907.

Voir la suite à la page 3.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
DÉCEMBRE 1907.

Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs

par

M. Smoluchowski.

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Séance du 2 Décembre 1907.

M. M. SMOLUCHOWSKI. **Kinetyczna teorya opalescencyi gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych.** *(Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs)* [1]. Mémoire présenté par M. Lad. Natanson m. t.

§ 1. La différence fondamentale entre les deux méthodes employées dans la Physique des phénomènes matériels apparaît surtout en ceci: la Thermodynamique se sert de notions comme la densité, la pression, la température dérivées de l'observation macroscopique et idéalisées à l'aide de l'hypothèse de la continuité parfaite de ces quantités dans l'espace et dans le temps, tandis que la Théorie Moléculaire, reposant sur l'hypothèse de la hétérogénéité moléculaire de la matière, les remplace par des concepts de Statistique qui sont liés intimement à des notions de probabilité.

A juger d'après les discussions nombreuses qui ont eu lieu sur cette question, on pourrait affirmer qu'il n'existerait aucune contradiction entre les résultats de ces deux méthodes si l'état réel et l'état le plus vraisemblable des corps étaient toujours identiques ou (ce qui revient au même) si la plus petite particule encore accessible à notre observation contenait un nombre infini de molécules. En effet, en vertu de la grandeur de ce nombre, les deux manières de voir dont il vient d'être question aboutissent d'ordinaire aux mêmes conclusions, au moins en ce qui concerne les expériences réalisables en pratique.

Un problème intéressant s'impose toutefois: peut-on aborder l'analyse des écarts auxquels il faut s'attendre d'après la Théorie Cinétique entre l'état actuel, accidentel, et l'état le plus vraisembla-

[1]) Une partie de ce travail a été communiquée en résumé au X Congrès Polonais des Sciences Naturelles et Médicales réuni à Lemberg en Juillet 1907.

ble, conforme à la Thermodynamique? Il s'agit surtout d'examiner s'il n'y a pas de cas où ces écarts pourraient être constatés par l'observation directe

L'importance d'une telle recherche consiste surtout en ceci: des phénomènes de ce genre permettraient de trancher la question de la valeur relative de la Thermodynamique et de la Théorie Cinétique. L'analyse de quelques cas appartenant à cette catégorie fait l'objet du présent mémoire.

§ 2. Un phénomène très caractéristique est constitué par les mouvements dont de petites particules suspendues dans un liquide ou dans un gaz devraient être animées par suite de l'agitation moléculaire. D'après l'opinion généralement reçue, une telle particule devrait se tenir immobile (en supposant le cas d'équilibre parfait); d'après la Théorie Cinétique au contraire, son centre de gravité serait animé d'une telle vitesse que son énergie cinétique serait égale en moyenne à l'énergie du mouvement de translation d'une molécule. C'est en vain que l'on essayerait de réaliser ce mouvement avec des corps relativement grands, à cause de la petitesse de leur parcours libre; mais on pourrait réussir avec des particules microscopiques puisque les élongations devraient augmenter en raison inverse de la racine carrée des dimensions.

Dans un mémoire précédent [1]) nous avons exposé des arguments importants en faveur de l'hypothèse que le mouvement ainsi prévu par la Théorie est le mouvement Brownien bien connu aux microscopistes; nous avons démontré que les valeurs théoriques sont d'accord avec les déterminations expérimentales de M. F. Exner. Cette théorie a trouvé un nouvel appui dans les recherches ultramicroscopiques de M. Th. Svedberg [2]) qui a vérifié quelques résultats théoriques (ordre de grandeur des élongations, leur dépendance de la viscosité) dans des conditions expérimentales tout à fait différentes de celles de M. F. Exner. Nous citerons encore un travail de M. Ehrenhaft [3]) qui a vé-

[1]) Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1906, p. 577.

[2]) Zeitschr. Elektrochem., **12**, p. 853. p. 909 (1906), Zeitschr. phys. Chem., **59**, p. 451 (1907) et surtout son ouvrage: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Upsala 1907.

[3]) Wien. Akad. Sitzber. **116**, p. 1175 (1907). M. R. Zsigmondy a bien voulu m'informer que, en 1902, il avait observé de tels mouvements dans les gaz, d'une façon qualitative à l'aide de l'ultramicroscope. (Voir: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905. p. 152). Dans le même ouvrage p· 108 nous trouvons une éva-

rifié les conclusions que nous avons formulées (loc. cit.) quant à la possibilité et la grandeur de ce mouvement dans les gaz. Il semble donc que le mouvement Brownien est bien un phénomène qui démontre d'une manière évidente la justesse des raisonnements cinétiques et en même temps l'inexactitude des notions de la Thermodynamique, en tant qu'il s'agit du mouvement ou du repos dans des éléments de volume de grandeur microscopique. Un tel corps qui, à l'origine, serait immobile gagnerait de l'énergie cinétique aux dépens de la chaleur du milieu ambiant dont la température est égale à la sienne.

§ 3. Examinons à présent d'une manière plus détaillée une autre question de ce genre; cherchons à évaluer les inégalités de densité que la Théorie Cinétique nous fait prévoir dans les gaz et les liquides. Cette question a été abordée dans un travail antérieur publié dans la Boltzmann-Festschrift, p. 626, 1904. Nous y avons prouvé que les molécules d'un gaz ne se répartissent pas de manière à rendre la densité tout à fait constante; leur groupement, réglé par les lois du hasard, sera plus dense en certains endroits, plus épars dans d'autres. En vue des applications ultérieures, notons la loi qui définit la probabilité d'un excès accidentel de densité dans un gaz parfait. Lorsque grâce au hasard il se trouve n molécules dans un espace qui devrait en contenir un nombre ν en cas de distribution régulière, le rapport $\frac{n}{\nu} - 1 = \delta$ sera appelé la condensation accidentelle. Or la probabilité d'une condensation accidentelle définie par les valeurs $\delta \,..\, \delta + d\delta$ est (lorsque ν est grand):

$$W(\delta)\, d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{\frac{-\nu\delta^2}{2}}\, d\delta \tag{1}$$

la valeur moyenne de l'excès de densité (positif ou négatif) est[1]):

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}}. \tag{2}$$

Pour des volumes renfermant un nombre ν pas trop grand il

luation du mouvement des particules d'une solution colloïdale d'or (diamètre 0·006 μ) qui démontre l'applicabilité de notre formule théorique à des particules plus de cent fois plus petites que celles de M. Exner.

[1]) Dans le mémoire cité, le facteur 2 se trouve dans le dénominateur; cette erreur est rectifiée plus haut.

résulte de ces formules une contradiction sensible avec la Thermodynamique qui exige une homogénéité parfaite en cas d'équilibre; on pourrait construire un *perpetuum mobile* (de „seconde espèce") s'il existait des soupapes à section de l'ordre de $[1\ \mu]^2$ et de masse négligeable. Pour des gaz dont les molécules ont une grandeur finie et où agissent des forces intramoléculaires attractives, la forme de ces lois évidemment doit être modifiée.

Ces irrégularités de la densité peuvent avoir une influence sur l'équation caractéristique du gaz en question. Nous avons indiqué que la déduction de l'équation de M. Van der Waals est défectueuse par suite de la supposition d'une homogénéité parfaite.

§ 4. Examinons à présent la probabilité de condensations accidentelles d'un gaz ou d'un liquide quelconque, d'une manière plus générale, à l'aide du $e^{-h\chi}$ théorème de Boltzmann dont la forme spéciale, employée par Einstein[1]), se prête particulièrement au but que nous poursuivons ici.

Imaginons un vase cylindrique, à section q, fermé d'un bout, communiquant avec un grand réservoir de gaz de l'autre. Un piston mobile, perméable à la chaleur, y est inséré de telle façon qu'il y enferme une certaine quantité de gaz, soit q grammes. A l'état normal, par conséquent, quand la température T_0, la pression p_0 et la densité du gaz des deux côtés sont égales, le piston se trouve à une distance $x = v_0$ du bout fermé du cylindre [v_0 signifiant ici le volume spécifique correspondant à T_0, p_0]. A un déplacement de cette position normale, p. ex. à une diminution de x, s'opposerait un excès de pression du gaz enfermé agissant sur le piston. Mais, si nous y appliquons une force extérieure $F = q\ (p - p_0)$, pour annuler d'une part la pression constante p_0 du gaz dans le réservoir, d'autre part la pression p du gaz enfermé et comprimé de manière isothermique à volume spécifique $x = v$, le piston sera en équilibre dans une position quelconque. Par suite des impulsions irrégulières des molécules, il occupera donc toutes ces positions, dans les limites du vase, avec le même degré de probabilité. La probabilité d'une valeur $v \ldots v + dv$ du volume spécifique sera:

(3) $$W\ (v)\ dv = a\, dv$$

a désignant une constante.

[1]) Ann. d. Phys. **19**, p. 373 (1906), équation (I).

Considérons le système à l'état initial, avant l'application de la force F. Comme l'anéantissement de cette force équivaut à l'introduction d'une autre force $-F$, dérivée d'un potentiel

$$\Phi = -q \int_{v_0}^{v} (p-p_0)\, dv\,,$$

on aura dans ce cas, d'après le théorème de Boltzmann-Einstein,

$$W(v)\, dv = b\, e^{-h\Phi}\, dv\,\cdot \tag{4}$$

Par h nous désignons ici le rapport $\frac{N}{\varrho R T}$, N étant le nombre de molécules contenues dans 1 cm³ d'un gaz à l'état normal ($= 4 \,.\, 10^{19}$) et R désignant la constante de la loi Boyle-Charles (pour l'air $2{\cdot}87 \,.\, 10^{6}$). Comme $\frac{Nq}{\varrho}$ est le nombre total de molécules du gaz enfermé ν, nous aurons:

$$W(v)\, dv = b^{\frac{\nu}{RT_0}\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\, dv}\, dv\,. \tag{5}$$

Cette loi définit la probabilité de ce qu'une partie du gaz, contenant ν molécules, occupe un volume correspondant au volume spécifique v, le volume spécifique normal étant v_0, la pression normale p_0.

§ 5. L'intégrale dans l'exposant est le travail de compression donné par l'aire contenue entre les coordonnées v, p_0 et l'isotherme T_0 dans le plan des p, v. Si l'on se borne à examiner les écarts très petits de l'état normal, on peut développer cette intégrale dans une série de Taylor:

$$\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\, dv = \frac{(v-v_0)^2}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 + \frac{(v-v_0)^3}{2\,.\,3}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0 + \tag{6}$$

$$+ \frac{(v-v_0)^4}{2\,.\,3\,.\,4}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 + \cdots$$

et l'on obtient, pour une compression contenue entre $\delta \ldots \delta + d\delta$, la loi approximative:

$$\left.\begin{aligned} W(\delta)\, d\delta &= b\, e^{-\alpha\delta^2}\, d\delta \\ \alpha = -\frac{\nu v_0^2}{2RT_0}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 &= \frac{\nu}{2\, R\, T_0\, \varrho_0\, \beta} = \frac{V}{2\,\omega\, p\, \beta} \end{aligned}\right| \tag{7}$$

β désignant le coefficient de compressibilité, V le volume occupé par la quantité donnée de substance, ω son volume moléculaire à l'état gazeux sous la pression p.

En substituant la loi Boyle-Charles on revient à la formule (1) que nous avons déduite auparavant à l'aide d'une méthode directe.

Le coefficient b est défini par la condition:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta)\, d\delta = 1 \tag{8}$$

et la valeur moyenne des déviations de la densité normale est

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{a\pi}} = \sqrt{\frac{2\, R\, T_0\, \varrho_0\, \beta}{v\,\pi}} = \sqrt{\frac{2\,\omega\, p\,\beta}{V\pi}}\,. \tag{9}$$

Ces déviations seront plus grandes, évidemment, pour un nombre v petit et pour une inclinaison petite de l'isotherme $\frac{\partial p}{\partial v}$. Pour un p maximum ou minimum, ou pour $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, l'état du gaz dépasse les limites de stabilité. On trouve ainsi les limites extrêmes possibles de la sursaturation ou du surchauffement.

§ 6. Examinons la possibilité de déviations plus considérables de l'état normal. Pour des valeurs p_0, v_0 données (et une température correspondante) on obtient les valeurs maxima et minima de probabilité à l'aide de la condition que l'exposant dans l'expression (5) soit minimum ou maximum, c'est-à-dire:

$$\frac{\partial}{\partial v}\int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv = 0 \text{ ou } p = p_0\,.$$

Dans le domaine où l'équation caractéristique indique l'existence de trois volumes pour une p_0 donnée, deux d'entre eux v_0, v', sont des états de probabilité maxima, la valeur intermédiaire v'' est un état de probabilité minima. On peut se rendre compte de la distribution des densités dans les différentes parties d'un tel gaz au moyen d'une surface de probabilité en construisant W d'après (5) en fonction des coordonnées p_0 et v, pour une T_0 donnée (fig. 1).

Les points $W_{max.}$ et $W_{min.}$, c'est-à-dire les élévations et les dépressions extrêmes, définissent une courbe correspondant à l'iso-

therme normale. Considérons d'abord l'état gazeux normal défini par le point A. Lorsque la pression normale augmente, le système atteint le point B où la substance peut exister également à l'état liquide B', quoique la probabilité d'un tel état soit ici très petite. Mais lorsque la pression p_0 augmente, la probabilité de l'état gazeux (correspondant à l'aire de la section B) diminue et la proba-

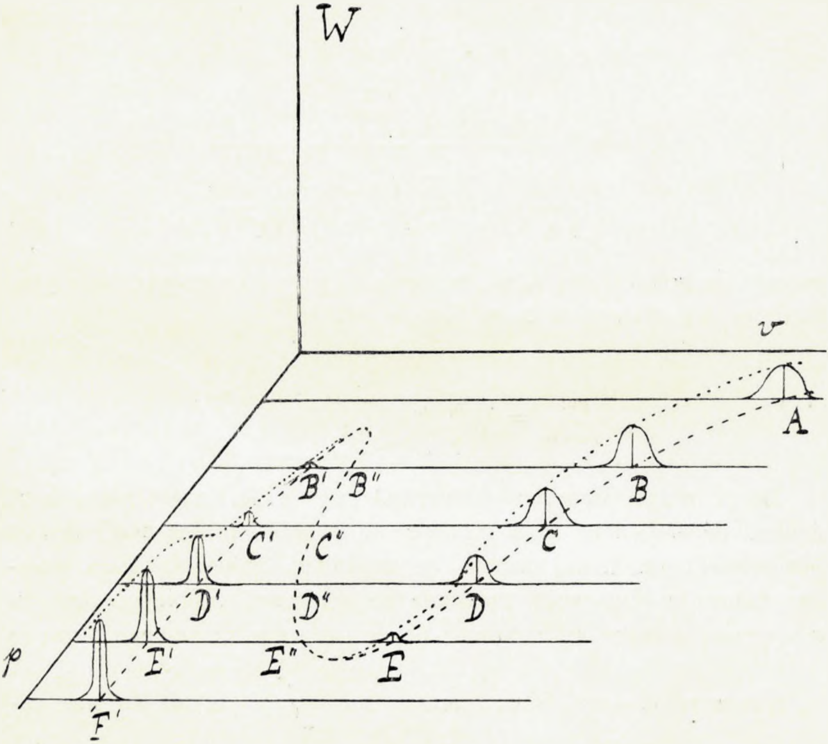


Fig. 1.

bilité de l'état liquide (section B') augmente. Pour évaluer les aires de ces sections, remarquons que, à cause du maximum secondaire en B', on peut écrire:

$$\int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv = \int_{v_0}^{v'} (p - p_0)\, dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)' + \cdots$$

la courbe de section est donc assimilable à une courbe de Laplace non seulement en B mais aussi en B'. Par conséquent on a, d'après (7) et (8):

$$(9)\quad \begin{cases} W_{\text{gaz}} = \int\limits_{B} W\,dv = b\sqrt{\dfrac{2\,R\,T_0\,\varrho_0\,\beta}{\nu\,\pi}} \\ W_{\text{liquide}} = \int\limits_{B'} W\,dv = b\,e^{\frac{\nu}{RT_0}\int\limits_{v_0}^{v'}(p-p_0)\,dv}\sqrt{\dfrac{2\,R\,T_0\,\varrho'\,\beta'}{\nu\,\pi}} \end{cases}$$

d'où:

$$(10)\qquad b = \frac{\sqrt{\dfrac{\nu\,\pi}{2RT_0}}}{\sqrt{\varrho_0\,\beta_0} + e^{\frac{\nu}{RT_0}\int\limits_{v_0}^{v'}(p-p_0)\,dv}\sqrt{\varrho'\,\beta'}}$$

puisque la somme des aires est égale à l'unité. Le rapport des probabilités des états gazeux et liquide est:

$$(11)\qquad \frac{W_{\text{gaz}}}{W_{\text{liquide}}} = \sqrt{\frac{\varrho_0\,\beta_0}{\varrho'\,\beta'}}\;e^{\frac{-\nu}{RT_0}\int\limits_{v_0}^{v'}(p-p_0)\,dv}\;.$$

Le point de liquéfaction normale où W_{gaz} et W_{liquide} sont égales, dépend donc à la rigueur du nombre ν des molécules et par conséquent, de la quantité de substance présente. Mais, puisque même la plus petite particule de substance visible contient un très grand nombre ν, la valeur de W_{gaz} sera extrêmement grande en comparaison avec $W_{\text{liq.}}$, pourvu que $\int\limits_{v_0}^{v'}(p-p_0)\,dv$ ait une valeur négative appréciable; l'état liquide sera extrêmement probable, au contraire, si cette intégrale a une valeur positive appréciable. Le changement d'état d'aggrégation sera défini, à un haut degré d'approximation, par la condition:

$$(12)\qquad \int\limits_{v_0}^{v'} p\,dv = p_0\,(v'-v_0)$$

qui est la règle posée par Maxwell.

Lorsqu'il s'agit d'une quantité de substance comprenant un nombre considérable de molécules, il faut donc imaginer les élévations

$ABCD$, $D'E'F'$, dans la figure, extrêmement hautes et escarpées, l'élévation des parties DE, $B'C'D'$ à peine perceptible. Par exemple, il est 10^{40} fois plus probable que $[0{\cdot}2\,\mu]^3$ de vapeur d'eau à une température de $100{\cdot}01^0$ et à une pression de 760 mm. se trouve à l'état gazeux qu'à l'état liquide.

Le diagramme de probabilité W sert à élucider ainsi les phénomènes de liquéfaction et surtout la règle de Maxwell d'une manière nouvelle, mais il accentue aussi le défaut commun de toutes les démonstrations que l'on donne de ce théorème; on y fait usage, en effet, de la partie $E''D''C''B''$ de l'isotherme quoiqu'elle représente des états de probabilité minima.

On comprend aussi la tendance du gaz à subir des sursaturations en D et des retards d'ébullition en D', puisque le changement d'état exige le passage par le domaine des états les moins probables. Mais nos formules ne peuvent expliquer le mécanisme des phénomènes de retard ou de faux équilibre car nous n'avons pas tenu compte de leur vraie cause, c'est-à-dire des phénomènes capillaires qui s'opposent à la naissance de gouttelettes dans la vapeur sursaturée et de bulles dans un liquide surchauffé.

§ 7. Passons à l'analyse des phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique. Le diagramme W construit pour la température critique nous prouve que la tendance à subir des agglomérations et des raréfactions locales augmente extrêmement à cette température. Au point critique lui-même, on a: $\frac{\partial p}{\partial v}=\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}=0$; l'équation (5) se réduit donc à:

$$\left.\begin{aligned} W(\delta)\,d\delta &= b\,e^{-\gamma\delta^4}\,d\delta \\ \gamma &= -\frac{v}{R\,T_k}\frac{v_k^4}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k \end{aligned}\right| \tag{13}$$

et la valeur moyenne de la condensation locale positive ou négative est:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}}\,\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} = \frac{0{\cdot}489}{\sqrt[4]{\gamma}}. \tag{14}$$

Admettons par exemple l'équation de Van der Waals. On a alors, au point critique:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k = -\frac{a}{81\, b^5} = -\frac{27}{8}\frac{R T_k}{v_k^4}.$$

$$\gamma = \frac{9\nu}{64}$$

la condensation moyenne est donc:

(15) $$\delta = \frac{1{\cdot}13}{\sqrt[4]{\nu}}.$$

Notons que cette valeur est indépendante de la nature du gaz et ne dépend que du nombre de molécules ν. Le nombre de molécules d'un gaz qui se trouvent dans un cube de dimensions égales à la longueur d'onde de la lumière jaune $[0{\cdot}6\ \mu]^3$ est d'après Jeans [1]), $9{\cdot}10^6$, et la déviation moyenne de la densité normale y sera d'après (2): $\delta = 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-4}$. Le même volume rempli d'éther à l'état critique contient $5{\cdot}4 \,.\, 10^8$ molécules d'éther, on y aurait donc d'après (15): $\delta = 7{\cdot}2 \,.\, 10^{-3}$. Par conséquent, il peut exister des différences d'un centième dans les densités des différents éléments de volume d'un gaz à l'état critique.

§ 8. Mais une telle hétérogénéité de structure devrait s'accuser par l'apparition des phénomènes caractéristiques pour les milieux troubles: l'opalescence et le phénomène de Tyndall. Imaginons avec Lord Rayleigh [2]) un milieu contenant en suspension de petites particules, en nombre N par unité de volume. Supposons que chaque particule occupe un volume T et possède un indice de réfraction plus grand que celui du milieu ambiant en raison de $(1+\varepsilon):1$. Un milieu ainsi constitué affaiblit un rayon de lumière incidente et son coefficient d'extinction se trouve égal à:

(16) $$h = \frac{32}{3}\frac{\pi^3 N T^2 \varepsilon^2}{\lambda^4}.$$

Le milieu distribue l'énergie absorbée dans toutes les directions sous forme de lumière diffuse (opalescence). L'indice de réfraction apparente d'une pareille substance est plus grand que l'indice du milieu pur en raison de $(1+NT\varepsilon):1$. On voit que les excès po-

[1]) Phil. Mag. **8**, p. 692 (1904).

[2]) Phil. Mag. **41**, p. 167 (1871), **47**, p. 375 (1899), Papers **IV**, p. 400.

sitifs et négatifs de densité qui sont proportionnels aux quantités ε n'influent point sur l'indice de réfraction normal, en première approximation du moins.

Dans la formule (16), au contraire, ils entrent avec le même signe et ils y produisent un accroissement énorme du coefficient h qui détermine les phénomènes d'absorption et d'opalescence, au voisinage de l'état critique. Ainsi, en posant, pour l'éther à l'état critique, approximativement $\varepsilon = (n_k - 1)\,\delta = 0{\cdot}1\,\delta$, on obtiendrait $\left[\text{avec } T = \lambda^3,\ N = \frac{1}{T}\right]$ $h = 2{\cdot}7$; l'intensité d'un rayon lumineux serait diminuée de moitié par suite du passage d'une couche d'éther d'épaisseur 0·26 cm. La formule (16) appliquée à l'air dans des conditions normales ne donne que $h = 3 \,.\, 10^{-8}$ ce qui veut dire que le passage d'une couche de l'épaisseur de l'atmosphère terrestre tout entière ne produirait qu'une diminution de 2°/₀.

Il est vrai que ce calcul n'est pas exact puisque les formules de Lord Rayleigh s'appliquent à des particules intérieurement homogènes et petites par rapport à la longueur des ondes lumineuses; mais s'il ne s'agit que d'une indication qualitative concernant ces phénomènes [1]) on peut se fier au résultat obtenu.

§ 9. Dans le voisinage de l'état critique des phénomènes d'opalescence se produisent en effet. MM. Altschul et Wesendonck les ont signalé et MM. Travers. F. Usher et S. Young les ont examiné plus en détail [2]). On sait que l'opalescence est un signe très caractéristique de l'état critique; il n'apparaît que dans un intervalle de quelques dizièmes de degré au-dessus et au-dessous de la température critique. Avant la disparition du ménisque, il est visible dans le liquide et dans le gaz; après la disparition, dans la phase homogène tout entière. Les brouillards bruns observés maintes fois dans

[1]) Lord Rayleigh considère l'air comme un milieu trouble composé de vide et de molécules gazeuses; la diffraction produite par ces molécules serait la cause de la couleur bleue du ciel et de l'extinction de la lumière dans l'atmosphère. Le coefficient h, évalué d'après Lord Rayleigh, avec $N = 4 \,.\, 10^{19}$, est $7 \,.\, 10^{-8}$. Dans ces phénomènes les agglomérations locales, examinées plus haut, participeraient aussi d'une manière appréciable. Mais il faudrait changer de fond le calcul de Rayleigh dans le but de tenir compte d'une manière exacte de ces agglomérations.

[2]) Altschul: Zeitschr. phys. Chem., **11**, p. 578 (1893); Wesendonck: Naturw. Rdschau, **22**, p. 145 (1907); Travers et Usher: Zeitschr. phys. Chem., **57**, p. 365 (1906); S. Young, Proc. Roy. Soc., **78**, p. 262 (1906); Chem. News, **94**, p. 149 (1906).

ces expériences constituent vraisemblablement un phénomène du même ordre dû à la couleur du milieu trouble dans la lumière transmise.

Pour expliquer ces phénomènes, quelques-uns des savants susmentionnés acceptent l'hypothèse, proposée par Donnan[1]), d'après laquelle la tension capillaire serait nulle à l'état critique pour des surfaces planes et conserverait des valeurs finies pour des rayons de courbure très petits; par conséquent, des petites gouttelettes liquides pourraient exister (en suspension) au-dessus de la température critique. Cette hypothèse nous paraît incompréhensible. Il ne s'agit pas ici de deux substances différentes, mais d'une seule substance dont les deux phases deviennent identiques au point critique. Quelles sont donc les deux phases, gazeuse et liquide, au-dessus de la température critique, qu'imagine cette théorie? Et pourquoi l'opalescence apparaît-elle de même au-dessous de cette température? D'après l'opinion généralement admise sur la nature des forces capillaires, la tension superficielle ne devrait-elle pas être plutôt moindre pour un petit rayon de courbure que pour une surface plane?

Mais nous n'entrerons pas dans une discussion de ces objections; l'hypothèse elle-même devient superflue, en vertu de l'explication simple de ces phénomènes que fournit la Théorie Cinétique.

Notre théorie se rapproche un peu de la théorie des molécules liquidogènes et gazogènes de Traube[2]); on pourrait appeler ainsi les parties $BCDE$, et $B'C'D'E'$ de la substance ou, en général, les parties comprimées et rarifiées. Mais il faut remarquer qu'elles ne constituent ni des molécules proprement dites ni des petites gouttelettes mais bien des agglomérations diffuses de grandeur indéfinie, car pour chaque nombre ν il existe une valeur δ correspondante. D'ailleurs, en cas d'équilibre thermique, leur état est tout à fait défini par la pression p_0 et la température T_0, donc la théorie classique des phénomènes critiques reste intacte, à moins que des phénomènes de retard ne se produisent; il faut remarquer à cet égard que l'établissement de l'équilibre mécanique et thermique au point critique s'accomplit avec une lenteur extrême.

[1]) Chem. News, **20**, p. 139 (1904); Rep. Brit. Ass. 1904, p. 504.

[2]) Ann. d. Phys., **8**, p. 267 (1902), Zeitsch. phys. Chem., **58**, p. 475 (1907); voir aussi Teichner, Ann. d. Phys. **13**, p. 595 (1904).

Nos raisonnements ne donnent pas de moyen d'évaluer la durée des agglomérations individuelles. Dans un gaz à l'état normal, la grandeur δ qui appartient à une certaine partie de la substance subira des changements très rapides, étant comprise dans des limites positives et négatives. Mais il ne serait pas impossible que la durée de telles agglomérations soit plus considérable à l'état critique.

§ 10. Des phénomènes d'opalescence tout à fait analogues constituent le signe caractéristique bien connu d'un autre état critique, notamment du point critique de solubilité au sein des mélanges binaires. On sait que le mélange de certains liquides (p. ex. d'eau et d'acide isobutylique), à des températures basses, donne deux couches liquides coexistant avec la vapeur, de concentrations différentes x, x_1. Lorsque la température s'élève, la différence des concentrations diminue jusqu'au point x_k, T_k (température critique de solubilité) où les deux phases liquides sont identiques ce qui fait disparaître la tension capillaire à la surface de séparation [1]). A des températures plus élevées, il n'existe qu'une seule phase liquide pour chaque concentration. Lorsqu'on refroidit un mélange dont la température initiale est $T > T_k$ et dont la concentration est proche de x_k, une opalescence apparaît qui croît à mesure que l'on approche de T_k et qui se termine par l'apparition d'un brouillard blanc et par la séparation du liquide en deux couches.

Si la concentration employée diffère de x_k, ces phénomènes apparaissent à la température qui correspond à la concentration x employée, mais leur intensité décroît rapidement lorsque la différence $x - x_k$ grandit; c'est ce qui découle clairement des mesures du coefficient d'extinction exécutées par M. Friedländer [2]) pour des concentrations et des températures diverses. Le même auteur a prouvé que ces phénomènes sont indépendants du temps et par conséquent qu'ils indiquent des états stables.

§ 11. C'est cette stabilité apparente qui, d'après M. Rothmund [3]) et M. Friedländer, rend une explication encore plus difficile puisque la suspension de petites gouttelettes que l'on pourrait supposer ne serait pas stable, les grandes gouttes augmentant d'après Lord Kelvin aux dépens des petites. M. Konowałow [4]) attribue ces phénomènes à la

[2]) Voir Antonow, Journ. chim. phys., **5**, p. 363 (1907).

[1]) Zeitschr. phys. Chem., **38**, p. 385 (1901).

[2]) Zeitschr. phys. Chem., **26**, p. 433 (1898).

[3]) Ann. d. Phys., **10**, p. 360 (1903).

présence de poussières dans le liquide. D'après sa théorie, elles jouent le rôle de centres d'attraction plus grande pour l'une des deux substances mélangées et. par conséquent. elles se couvrent d'une couche de concentration différente; l'épaisseur de cette couche est d'autant plus grande que le travail nécessaire pour un changement de concentration est plus petit. Ce travail est nul au point critique, ce qui résulte de la forme des courbes de tension de la vapeur; c'est pourquoi le phénomène y est le plus nettement prononcé.

Parmi les objections que soulève cette théorie, signalons d'abord que l'hypothèse concernant l'action des poussières n'est nullement prouvée; en effet, leur rôle quasi-catalytique en présence des vapeurs sursaturées est bien différent. Il ne peut-être question de sursaturation dans ces phénomènes. L'hypothèse qui considère l'opalescence comme un phénomène accidentel et en réalité instable est difficile à concilier avec la généralité de ces effets et l'inefficacité des forces électriques (M. Friedländer) qui suffisent à précipiter instantanément des suspensions colloïdales de résine.

§ 12. L'objection la plus importante (qui concernerait aussi l'hypothèse de Donnan si l'on voulait l'appliquer dans ce cas) est que l'hypothèse de M. Konowałow est superflue. Il n'est pas nécessaire d'invoquer l'action hypothétique des poussières puisqu'on peut expliquer aisément les faits par analogie avec les phénomènes considérés aux §§ 7—9.

Nous n'essayerons pas de donner une évaluation numérique; il nous suffira de rappeler les conditions $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$ qui sont remplies au point critique; d'où il résulte une tendance exagérée à subir des irrégularités de concentration x, analogues aux irrégularités de volume spécifique v considérées aux §§ 7—9. On peut construire des diagrammes de probabilité de concentration, tout à fait semblables à la fig. 1 avec W en fonction de p, x. Remarquons enfin que l'apparition du brouillard blanc opaque signale le moment d'apparition des gouttelettes distinctes, de diamètre comparable avec la longueur des ondes lumineuses; par conséquent, elle est bien le signe de la séparation en deux phases.

§ 13. Il est évident qu'il y aura des irrégularités de concentration quoique en général beaucoup plus petites, non seulement à l'état critique de solubilité, mais dans chaque dissolution. Considérons maintenant une solution diluée et appliquons-y un raisonne-

ment tout à fait analogue à celui du § 4, en substituant au piston une paroi semi-perméable mobile et sujette à une pression osmotique d'après les lois de M. Van't Hoff. Nous obtenons encore la formule (2):

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu \pi}}$$

mais δ signifie à présent l'excès de concentration moyenne et ν désigne le nombre des molécules de la substance dissoute qui sont contenues dans le volume donné. Par conséquent, les irrégularités de concentration augmentent en raison de la racine carrée de leur poids moléculaire, elles s'accentueront donc surtout dans les solutions colloïdales.

Pour évaluer le pouvoir d'opalescence, revenons à (16) et considérons qu'un changement de concentration en raison de $1:(1+\delta)$ entraîne un changement de l'indice de réfraction:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial c} c\, \delta; \quad \text{donc} \ \ \varepsilon = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} c\, \delta.$$

Il en résulte:

$$h = 1{\cdot}8 \, . \, 10^{-5} \frac{\mu c}{\varrho} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \tag{17}$$

où μ désigne le poids moléculaire de la substance, ϱ la densité de la solution, c sa concentration (rapport des masses). En appliquant cette formule à des solutions aqueuses supposons $\varrho = 1$, $\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} = 0{\cdot}2$ (sel gemme, mastic); il résulte une opalescence appréciable pour les solutions colloïdales de poids moléculaire de l'ordre 10^4. En effet, l'opalescence est un phénomène bien connu dans les solutions colloïdales; on en pourrait expliquer l'origine de la manière indiquée tout à l'heure. Mais il me semble que dans ce cas la diffraction de la lumière causée par les molécules elles-mêmes joue un rôle important, peut-être même prépondérant, puisque la formule (16) qui s'applique avec plus d'exactitude à l'effet des molécules mêmes (en posant $T =$ volume d'une molécule) détermine l'action de cet effet à l'aide d'un coefficient du même ordre de grandeur que (17). Par conséquent, l'opinion de M. Konowałow qui considère ces phénomènes comme analogues aux phénomènes étudiés aux §§ 10—12,

ne me paraît pas fondée. Ce qu'il y a d'analogue, dans l'hypothèse de M. Konowałow et la nôtre, c'est la petitesse du travail nécessaire à la production d'une différence de concentration dans les deux cas.

§ 14. Une question qui s'impose en vue de tous ces phénomènes est de savoir s'il est possible de démontrer les irrégularités de la densité et de la concentration à l'aide de mesures directes de la longueur optique du chemin l parcouru par un rayon lumineux. Afin de faciliter le raisonnement, remplaçons chaque molécule par un cylindre parallèle au rayon lumineux, de diamètre et de hauteur égales au diamètre moléculaire σ (fig. 2). Ceci est permis puisqu'il s'agit ici d'un calcul approximatif, d'autant plus que la

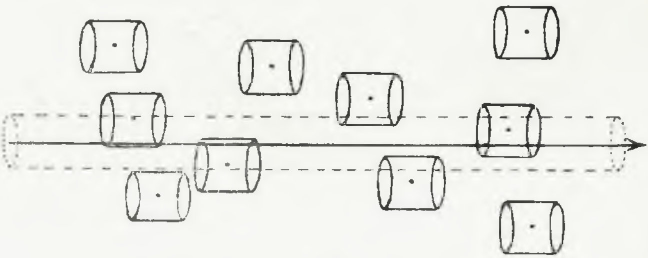


Fig. 2.

structure intérieure des molécules nous est totalement inconnue. On voit que le rayon lumineux traverse toutes les molécules dont le centre se trouve à une distance plus petite que $\frac{\sigma}{2}$, et décrit un chemin égal dans chacune d'elles. En cas de distribution homogène, leur nombre est:

$$\nu = \frac{\pi \sigma^2 l N}{4}, \tag{18}$$

où N désigne leur nombre par cmc. Mais les irrégularités accidentelles auront pour effet d'augmenter ou de diminuer ce nombre en moyenne en raison du rapport $(1 + \delta)$: 1. Donc, ce nombre étant proportionnel au pouvoir réfractif du gaz, la longueur du chemin optique changera de: $k = \frac{2\pi}{\lambda}(n-1)\, l\, \delta$. Pour un gaz parfait nous aurons, d'après (2):

$$k = (n-1)\frac{4\sqrt{2}}{\sigma}\sqrt{\frac{l}{N}}\ ^{1)}. \tag{19}$$

Pour l'air, avec $\sigma = 2{\cdot}9\,.\,10^{-8}$ cm, nous aurons $k = 3\,.\,10^{-2}\sqrt{l}$ ce qui signifie qu'un parcours de 100 cm y entraînerait une différence de phase $\frac{\pi}{2}$. Comme cette différence est tantôt positive tantôt négative, on pourrait être tenté de conclure qu'un rayon lumineux perdrait la faculté d'interférence après un tel parcours. Il me semble que cette conclusion ne serait pas justifiée. D'abord, on ne peut jamais isoler „un rayon lumineux"; la valeur moyenne pour un faisceau de rayons diminue en proportion inverse de son diamètre; pour une section de $[0{\cdot}2\ \mu]^2$ elle n'est qu'un millième de la valeur trouvée plus haut. Considérons d'ailleurs qu'il n'y a pas de moyen pour constater une différence instantanée de phase; on mesure les effets lumineux en général en se servant de phénomènes analogues à la résonance dans lesquels il s'agit de l'effet composé d'une série d'ondes ce qui entraîne nécessairement un nivellement de différences individuelles. Les mêmes objections s'élèvent contre les conclusions qu'on serait tenté de tirer de nos calculs, concernant l'apparition de phénomènes analogues à la scintillation. Un essai de constatation de ces phénomènes aurait plus de chance de réussite dans les cas des §§ 7, 10, 13, mais il serait téméraire d'affirmer quoi que ce soit à cet égard.

§ 15. Considérons les conséquences des résultats trouvés dans les chapitres précédents, dans le cas où le milieu employé a la propriété de donner lieu au phénomène de polarisation rotatoire. Imaginons un faisceau de rayons parallèles polarisés passant par un tel milieu et qui tombe ensuite sur le plan de l'analyseur. Chaque rayon passe par une couche de densité un peu différente; par conséquent, les directions des oscillations lumineuses seront un peu différentes. On ajustera l'analyseur conformément à la direction moyenne de ces oscillations, mais la somme des composantes dans cette direction sera plus petite que l'oscillation primitive; en revanche, il y aura des oscillations composantes irrégulières dans une direction perpendiculaire.

[1]) $= (n-1)\sqrt{\frac{32\sqrt{2}\,\pi l}{1{\cdot}25\,\lambda}}$ où λ désigne le parcours libre (Jeans, Phil. Mag., **8**, p. 692, 1904).

Une dépolarisation partielle en sera le résultat. une partie de la lumière se transformera en lumière naturelle. L'évaluation théorique de cet effet peut être faite de manière analogue au calcul du § 14; on démontre ainsi que l'effet en question ne peut être en général que très petit et qu'il ne peut s'accuser que dans des cas très exceptionnels, si le pouvoir rotatoire est extrêmement grand, ou peut-être dans un des cas des §§ 7. 10, 13 (où cependant l'opalescence introduirait des complications). Au point de vue théorique il est intéressant de constater que de telles mesures donneraient un moyen, tout à fait différent des méthodes usuelles, d'évaluer le diamètre des molécules, en s'appuyant sur la formule (19).

§ 16. Dans les paragraphes précédents nous avons établi certaines conclusions qui sont conformes à la Théorie Cinétique mais qui se trouvent en contradiction avec la Thermodynamique classique; elles concernent les notions du mouvement, de la densité et de la concentration; on pourrait analyser chaque quantité qui se rapporte à des corps matériels de manière analogue et on en pourrait faire usage pour construire des mécanismes théoriques capables d'agir en contradiction avec le théorème de Carnot [1]).

Nous n'avons pas l'intention de discuter des cas qui ne semblent pas être réalisables; aussi nous n'ajouterons qu'un seul exemple aux précédents.

M. Bakker a démontré qu'il n'y a pas de surface de séparation (au sens exact du mot) entre un liquide et sa vapeur, mais bien une couche de transition graduelle [2]). En outre, il faut considérer que les surfaces de niveau ne seront pas toutes planes; il y aura des déformations irrégulières, accidentelles et qui changeront sans cesse, par suite des irrégularités du mouvement moléculaire et surtout des irrégularités locales de la densité et par conséquent aussi de la tension capillaire. Ces déformations seront d'autant plus grandes que la tension de la surface aura été plus petite. Elles s'accentueront donc à mesure que l'on approche de l'état critique, ou du point critique de solubilité s'il s'agit de la surface de séparation de deux

[1]) Voir Lippmann: Rapports du Congrès intern. de Physique, réuni à Paris en 1900, I, p. 546. Cet auteur considère de tels exemples comme des objections à la Théorie Cinétique; nous sommes de l'avis contraire; nous croyons qu'ils démontrent les limites de l'exactitude des lois de la Thermodynamique.

[2]) Ann. d. Phys., **15**, p. 543 (1904).

liquides; en effet, la tension capillaire y disparaît et les irrégularités de densité et de concentration sont à leur maximum.

Cette rugosité croissante de la surface devrait s'accuser par une tendance à produire la dispersion diffuse de la lumière; la surface deviendrait „blanche" au voisinage du point critique. La condition nécessaire pour que cela arrive est que l'épaisseur de la couche de transition de M. Bakker (qui augmente indéfiniment au point critique) ne soit pas plus grande que la longueur des ondes lumineuses; il n'y a point de réflexion si cette limite est dépassée [1]).

Nous nous bornons à ces remarques, en nous réservant le sujet pour une étude expérimentale. Un calcul plus détaillé paraît impossible à cause des incertitudes concernant les forces élémentaires d'origine capillaire.

[1]) Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc., **11**, p. 51 (1880), Papers, I, p. 461.

Table des articles du No 5.

Mai 1907.

Table des articles du No 6.

Juin 1907.

Table des articles du No 7.

Juillet 1907.

Voir **la suite à la page 4.**

Table des articles du No 8.

Octobre 1907.

Table des articles du No 9.

Novembre 1907.

Table des articles du No 10.

Décembre 1907.
